Collective Excitations in Hydrogen-Bonded Ferroelectrics

小林, 謙二

Collective Excitations in Hydrogen-Bonded Ferroelectrics

小　林　謙　二（東大理）

（5月19日受理）

§ 1

KH_2PO_4 型の強誘電体では PO_4 と PO_4 を結ぶ水素結合 O－H…O が強誘電性に本質的な役割を演じており、しかも赤外吸収のスペクトルの解析から、Hは2つのポテンシャルの極小点の間を tunneling していることが、このKH_2PO_4 型強誘電体で見出される同位元素効果、つまりHは deuteron D でおきかえるとキューリー温度は数十度上昇し、絶対零度の自発分極が約2倍になる効果と密接に関係していることが示され[1] Blinc は分子場の方法で一応の説明を与えた[2] また最近 de Gennes は2つのポテンシャルの極小点をスピン 1/2 の2つの向きに対応させて、運動方程式の方法でこの系の elementary excitation を求めた[3] ここでは、2時間グリーン関数の方法により、磁性体でのスピン波と対応する collective excitation を求め、絶対零度での自発分極を計算し定性的に同位元素効果を説明した。

§ 2

§1で述べたように hydrogen bond の double minimum の一方を $S_{zi}=1/2$ の状態に他方を $S_{zi}=-\frac{1}{2}$ の状態に対応づけ、水素結合の Bravais lattice を考え、各 proton site 間には I_{ij} の相互作用があり、1つの lattice site では proton が2つのポテンシャル極小点の間を振動数 Ω_T で tunneling しているとしよう。するとこの系の Hamiltonian は次のようになる[3]

$$H = 2\,\Omega_T \sum_i S_{xi} - \sum_{ij} I_{ij}\, S_{zi}\, S_{zj} \tag{1}$$

ここで

$$S_{xi} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad S_{zi} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \tag{2}$$

才一項が proton の tunneling による項、才二項が proton site 間の交換相互作用による項である。この系の最低状態は $S_{xi}=\frac{1}{2}\sin\theta$, $S_{zi}=\frac{1}{2}\cos\theta$ とおくと、1陽子当りのエネルギーは、

$$E=\Omega_T\sin\theta-\frac{1}{4}\cos^2\theta\,.\,J \tag{3}$$

但し、$J=\sum_j J_{ij}>0$ であり、このEの最小値を与える$\sin\theta$ は

$$\sin\theta=-\frac{2\Omega_T}{J} \tag{4}$$

となる。そこで系をこの角度だけ回転するとHamiltonian は

$$\begin{aligned}H=&2\Omega_T\sum_i(S_{z'i}\sin\theta+S_{x'i}\cos\theta)\\&-\sum_{ij}I_{ij}(S_{z'i}\cos\theta-S_{x'i}\sin\theta)(S_{z'j}\cos\theta-S_{x'j}\sin\theta)\end{aligned} \tag{5}$$

となる。ここで prime は回転した系での量を意味する。

さて、ここで Bogolubov と Tyablikov[4)] が強磁性体の spin wave を議論した際の operator を次の関係式で導入しよう。

$$\begin{aligned}&b_f\equiv\begin{pmatrix}0&1\\0&0\end{pmatrix},\quad b_f^{+}\equiv\begin{pmatrix}0&0\\1&0\end{pmatrix}\\&n_f\equiv b_f^{+}b_f=\begin{pmatrix}0&0\\0&1\end{pmatrix},\quad S_{zf}\equiv\frac{1}{2}(1-2b_f^{+}b_f)\\&S_f^{+}\equiv S_f^{x}+iS_f^{y}=b_f,\quad S_f^{-}\equiv S_f^{x}-iS_f^{y}=b_f^{+}\end{aligned} \tag{6}$$

この演算子は次の交換関係をみたす。

$$\begin{aligned}&[b_f,b_g^{+}]_-=(1-2n_f)\delta_{fg};\ [b_f,b_g]_-=[b_f^{+},b_g^{+}]_-=0\\&[n_f,b_g]_-=\delta_{fg}b_f;\ [b_f^{+},n_g]_-=-\delta_{fg}b_f^{+}\end{aligned} \tag{7}$$

ここで f,g は lattice site を示す。

さて、この演算子でかいた Hamiltonian は

$$H = \Omega_T \sum_f \{ \sin\theta (1-2n_f) + \cos\theta (b_f + b_f^+) \}$$
$$- \cos^2\theta \sum_{ij} \frac{I_{ij}}{4} (1 - 2n_i - 2n_j + 4n_i n_j)$$
$$+ \sin\theta \cos\theta \sum_{ij} \frac{I_{ij}}{4} \{ b_i + b_i^+ + b_j + b_j^+ - 2(b_i + b_i^+) n_j - 2n_i (b_j + b_j^+) \}$$
$$- \sin^2\theta \sum_{i,j} \frac{I_{ij}}{4} (b_i b_j + b_i^+ b_j + b_i b_j^+ + b_i^+ b_j^+) \tag{8}$$

となる。

一般に2時間グリーン関数の時間でフーリエ変換したものは[4)]

$$E \langle\langle A;B \rangle\rangle_E = \frac{1}{2\pi} \langle [A,B]_- \rangle + \langle\langle [A,H]_- ;B \rangle\rangle_E$$

の式をみたす。上の Hamiltonian で b_f, b_g^+ に対するグリーン関数を作つて、一種の random phase 近似を行い、高次のグリーン関数を無視し、$\langle\langle b_g n_l ; b_f^+ \rangle\rangle_E = \langle n_l \rangle \langle\langle b_g ; b_f^+ \rangle\rangle_E$ と decouple すると、グリーン関数 $\langle\langle b_g ; b_f^+ \rangle\rangle$ と $\langle\langle b_g^+ : b_f^+ \rangle\rangle$ に対する次の連立方程式がえられる。ここで $\langle n_l \rangle = \bar{n}$ と記した。

$$E \langle\langle b_g ; b_f^+ \rangle\rangle_E = \frac{1}{2\pi} (1-2\bar{n}) \delta_{f \cdot g} - 2\Omega_T \sin\theta \langle\langle b_g ; b_f^+ \rangle\rangle_E$$
$$+ \cos^2\theta \cdot J \cdot \langle\langle b_g ; b_f^+ \rangle\rangle_E - 2\cos^2\theta \cdot J \cdot \bar{n} \langle\langle b_g ; b_f^+ \rangle\rangle_E$$
$$- \frac{\sin^2\theta}{2} (1-2\bar{n}) \sum_j I_{gj} (\langle\langle b_j ; b_f^+ \rangle\rangle_E + \langle\langle b_j^+ ; b_f^+ \rangle\rangle_E) \tag{9}$$

$$E \langle\langle b_g^+ ; b_f^+ \rangle\rangle_E = 2\Omega_T \sin\theta \langle\langle b_g^+ ; b_f^+ \rangle\rangle_E - \cos^2\theta \cdot J \cdot \langle\langle b_g^+ ; b_f^+ \rangle\rangle_E$$
$$+ 2\cos^2\theta \cdot J \cdot \bar{n} \langle\langle b_g^+ ; b_f^+ \rangle\rangle_E$$
$$+ \frac{\sin^2\theta}{2} (1-2\bar{n}) \sum_j I_{gj} (\langle\langle b_j ; b_f^+ \rangle\rangle_E + \langle\langle b_j^+ ; b_f^+ \rangle\rangle_E) \tag{10}$$

この方程式はフーリエ変換によつて簡単にとける。$G_{\mathbf{q}}(E)$, $\Gamma_{\mathbf{q}}(E)$ を次のように定義しよう。

$$\langle\langle b_g ; b_f^+ \rangle\rangle_E = \frac{1}{N} \sum_q e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{f}\cdot\mathbf{q})} G_{\mathbf{q}}(E)$$

$$\langle\langle b_g^+ ; b_f^+ \rangle\rangle_E = \frac{1}{N} \sum_q e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{f}\cdot\mathbf{q})} \Gamma_{\mathbf{q}}(E) \tag{11}$$

すると

$$G_{\mathbf{q}}(E) = \frac{E+T_q}{E^2-E_{\mathbf{q}}^2} \frac{1}{2\pi} \sigma$$

$$= \frac{\sigma}{2\pi} \{ \frac{1}{2} (1-\frac{T_{\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{q}}}) \frac{1}{E+E_{\mathbf{q}}} + \frac{1}{2} (1+\frac{T_{\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{q}}}) \frac{1}{E-E_{\mathbf{q}}} \tag{12}$$

$$\Gamma_{\mathbf{q}}(E) = \frac{1}{E^2-E_{\mathbf{q}}^2} \frac{\sigma^2}{2\pi} \frac{1}{2} \alpha^2 J(\mathbf{q}) \tag{13}$$

となる。但し $\sigma \equiv 1-2\overline{n}$， $\alpha \equiv 2\Omega_T/J$ で、強磁性体の spin wave に対応する collective な excitation spectre E_q は

$$E_{\mathbf{q}}^2 = J^2 \{ (1-\alpha^2 \frac{J(\mathbf{q})}{J}) \sigma^2 + 4\alpha^2 \sigma (1-\sigma)$$

$$+ \alpha^4 (1-\sigma)^2 - \alpha^4 \frac{J(\mathbf{q})}{J} \sigma (1-\sigma) \} \tag{14}$$

となり

$$T_{\mathbf{q}} = J \{ \sigma + \alpha^2 (1-\sigma) - \frac{1}{2} \alpha^2 \frac{J(\mathbf{q})}{J} \sigma \} \tag{15}$$

$$J(\mathbf{q}) \equiv \sum_{\mathbf{f}} I(\mathbf{f}) e^{i(\mathbf{f}\cdot\mathbf{q})} \; ; \; J(0) \equiv J \tag{16}$$

である。σ は自発分極の大きさを表わす。

§ 3

さて、(14) 式で $\sigma=1$ とおくと、これは丁度 de Gennes が運動方程式の方法で求めたもの[3]と一致する。今 $\alpha \ll 1$ で σ が 1 に近い附近、即ち絶対零度の近くを考えてみると

$$E_{\mathbf{q}}^2 = J^2\left(1 - \alpha^2 \frac{J(\mathbf{q})}{J}\right)\sigma^2 = J^2\left(1 - \frac{4\Omega_T^2}{J^2}\frac{J(\mathbf{q})}{J}\right)\sigma^2 \tag{17}$$

$\mathbf{q}=0$ の所では α が 1 より大きくなると、この $E_{\mathbf{q}}$ は純虚数になる。つまり elementary excitation が存在しなくなり、この物質は強誘電体ではなくなる。換言すれば、tunneling の振動数が交換積分の大きさよりも大となるとそのような物質は、いくら交換作用をもつているからといつても、もはや強誘電性を示さなくなる。

さて、自発分極の大きさ σ を self-consistent に決める式を導こう。

(12) 式のグリーン関数を用いると correlation function $\langle b_f^+(t'),\ b_g(t)\rangle$ は次のようになる。

$$\langle b_f^+(t')\, b_g(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega(t-t')}\, d\omega \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}} e^{i(g-f\cdot\mathbf{q})} \frac{\sigma}{e^{\beta\omega}-1}$$
$$\times\left\{\frac{1}{2}\left(1+\frac{T_{\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{q}}}\right)\delta(\omega - E_{\mathbf{q}}) + \frac{1}{2}\left(1-\frac{T_{\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{q}}}\right)\delta(\omega + E_{\mathbf{q}})\right\} \tag{18}$$

ここで $f=g$, $t=t'$ とおき、$\langle b_f^+ b_g\rangle = \bar{n} = \frac{1}{2}(1-\sigma)$ という事に注意し、少し変形すると、

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{v}{(2\pi)^3}\int d^3\mathbf{q}\, \frac{T_{\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{q}}} \coth\frac{E_{\mathbf{q}}}{2kT} \tag{19}$$

の式が導かれる。この式で $E_{\mathbf{q}}$ と $T_{\mathbf{q}}$ は σ を含んでいるから、σ はある温度に対して self-consistent に決定される事になる。ここで、v は one hydrogen-bonded site 当りの体積で $\mathbf{q}$ の積分は第 1 ブリルアン域に限るとする。

さて、絶対零度での自発分極の大きさ σ_0 を求めてみよう。式 (19) で $T=0$ とおき、簡単のために $J(\mathbf{q}) = J(0) \equiv J$ とおいて $\mathbf{q}$ 依存性を無視すると

$$\sigma_0 = \frac{\left\{(1-\alpha^2)\sigma_0^2 + 4\alpha^2\sigma_0(1-\sigma_0) + \alpha^4(1-\sigma_0)^2 - \alpha^4\sigma_0(1-\sigma_0)\right\}^{1/2}}{\left\{\sigma_0 + \alpha^2(1-\sigma_0) - \frac{1}{2}\alpha^2\sigma_0\right\}} \tag{20}$$

HをDで置換すると tunneling frequency が減少する。つまりαが小さくなるから (20) 式からわかるように σ_0 は増加する。即ち，この式が絶対零度近くでの同位元素効果を表わしている。

実際、σ_0 が 1 に近い所では

$$\sigma_0^2\left(1-\frac{1}{2}\alpha^2\right)^2+\alpha^2 = 1 \tag{21}$$

式が導かれ、これはBlinc による分子場近似の方法で計算した式[2)]

$$\sigma_0^2 + \alpha^2 = 1 \tag{22}$$

に対比される。

次に、この σ_0 を用いて、絶対零度で KH_2PO_4 型の強誘電性が消失するαの臨界値 α_0 は、(14)式を 0 にする値として決定される。しかし、大切な事は、グリーン関数をdecouple した方法、および高次のグリーン関数を無視した事は、$\bar{n}$ が 1/2 の近く、つまりσが 0の近くではこの近似が悪くなること示している。この付近の振舞を記述するにはもっと高次のグリーン関数までとり入れる必要がある。またde Gennes は、このcollective な excitation を見い出す方法として、中性子の非弾性散乱をおこなう事を述べているが[3)]、中性子の散乱断面積の表式に現れる $\langle S_{Zi}(0)\,S_{Zj}(t)\rangle$ のような相関関数は、グリーン関数を求めておけば簡単に計算できる。

ともあれ、強磁性をspin-wave の概念で理解するのと同様に、KH_2PO_4 型の水素結合をもった強誘電体を、まだ名前がつけられていないこの elementary excitation の概念で理解するのは有意義な事ではなかろうか。しかし、その励起スペクトルは、スピン波の場合と可成り異つてはいるが。

さて、$T \ll T_C$ のとき分極σの温度依存性は次のようにして求まる。simple cubic な Bravais lattice を仮定すると

$$J(q) = J(1 - Dq^2) \tag{23}$$

となり、σをself-consistent に決める方程式より、

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_0} \frac{v}{(2\pi)^3} \int d^3q \ \coth \frac{J\{1-\alpha^2(1-Dq^2)\}^{1/2}\sigma}{2kT} \tag{24}$$

今、$\alpha \ll 1$ とすると $\{1-\alpha^2(1-Dq^2)\}^{1/2} = 1 - \frac{1}{2}\alpha^2 + \frac{1}{2}D\alpha^2q^2$ となり、$x \gg 1$ では $\coth x = 1 + 2e^{-2x}$ となる事に注意すると、iteration の方法で

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - 2e^{-\frac{J(1-\frac{1}{2}\alpha^2)\sigma_0}{kT}} \frac{v}{(2\pi)^3} \int d^3q \, e^{-\frac{\frac{1}{2}JD\alpha^2q^2\sigma_0}{kT}}\right)$$

従つて

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - K\frac{T^{3/2}}{\alpha^3} e^{-\frac{J(1-\frac{1}{2}\alpha^2)\sigma_0}{kT}}\right) \tag{25}$$

となり、spin-wave の場合と異る。ここで、Kは α ，Tによらない定数である。

終りに、御討論下さいました植村先生および井上正晴博士に感謝致します。

References

1) R. Blinc and D. Hadzi, Mol. Phys. 1 (1958) 391.

2) R. Blinc, J. Phys. Chem. Solids, 13 (1960) 204.

3) P.G.de Gennes, Solid State Comm. 2 (1963) 132.

4) N.N. Bogolyubov and S.V. Tyablikov,
Soviet phys. Doklady. 4, (1959) 604.
S.V. Tyablikov, Fiz. Tverd. Tel. 2 (1960) 361, 2009. 3 142 (translated in Soviet Physics. Solid State)
D.N. Zubarev. Usp. Fiz. Nauk. 71 (1960) 71.
Soviet Physics Uspekhi 3 (1960) 320.